

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-86228

(43)公開日 平成5年(1993)4月6日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 L 9/04	K C P	8016-4 J		
C 0 8 K 3/00	K A A	7167-4 J		
C 0 8 L 101/00				

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平3-276120

(22)出願日 平成3年(1991)9月30日

(71)出願人 000183657

出光石油化学株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 岡本 光平

山口県徳山市新宮町1番1号 出光石油化学株式会社内

(74)代理人 弁理士 久保田 藤郎 (外1名)

(54)【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

(57)【要約】

【構成】 熱可塑性樹脂(a)100重量部と、繰り返し単位のジエン単位が1,4-構造を有する官能基含有液状ジエン系重合体及び/又はその水素化物を含浸した無機質粉体よりなる充填剤(b)30~300重量部とからなる熱可塑性樹脂組成物。

【効果】 本発明の熱可塑性樹脂組成物は、充填剤として特定の官能基含有液状ジエン系重合体を含浸した無機質粉体を含有しているため、耐衝撃性、耐熱衝撃性、耐湿性等に極めて優れるとともに、耐熱性、熱伝導性、電気特性等の物性に優れたものとなっている。従って、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、各種フィルム、シート、工業部品等の素材などとして、広く用いることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性樹脂（a）と、繰り返し単位のジェン単位が1，4-構造を有する官能基含有液状ジェン系重合体及び／又はその水素化物を含浸した無機質粉体よりなる充填剤（b）とからなる熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】 官能基含有液状ジェン系重合体及び／又はその水素化物として、ジェン単位の60モル%以上が1，4-構造からなるものを用いる請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐衝撃性、耐熱衝撃性、耐湿性等に優れた熱可塑性樹脂組成物に関するものであって、例えば、包装用・積層用・農業用フィルム、シート、レザー、発泡シート、工業部品（自動車、電気機器、機械等）、住宅用部材、家庭用雑貨、クレート類、洗剤・食品・灯油等の容器、ガasket、クッション材、紐、繊維、チューブ、ホース、水道用・ガス用・農用工業用・土木建築用パイプ、波板、平板、雨どい、デッキ材、止水板、レコード、電線・鋼管の防食被覆材料、ライニング材、床材、継手、電話機、靴底、ブーツ、カーペットパッキング、接着剤、各種ディスク用基板等の素材として有効に用いることができる。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来より、熱可塑性樹脂は、成形性や機械的物性等に優れているために、産業上幅広く用いられている。そして、この熱可塑性樹脂に対し、コスト低減のためや、耐熱性、熱伝導性、電気特性等の向上のために、無機充填剤がしばしば配合されている。ところが、この場合、無機充填剤を配合することにより、耐衝撃性、耐熱衝撃性、耐湿性等が悪化するという大きな欠点があった。

【0003】

【課題を解決するための手段】そこで本発明者は、上記欠点を解消した組成物を得るべく鋭意研究を進めた結果、充填剤として、特定のジェン系重合体を含浸した無機質粉体からなるものを用いることにより、耐衝撃性、耐熱衝撃性、耐湿性等に優れ、しかも耐熱性、熱伝導性、電気特性等に優れた熱可塑性樹脂組成物が得られることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0004】すなわち本発明は、熱可塑性樹脂（a）と、繰り返し単位のジェン単位が1，4-構造を有する官能基含有液状ジェン系重合体及び／又はその水素化物を含浸した無機質粉体よりなる充填剤（b）とからなる熱可塑性樹脂組成物を提供するものである。

【0005】本発明において（a）成分として用いられる熱可塑性樹脂としては、様々なものがあり、例えばポリエチレン、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル

共重合体等の塩化ビニル樹脂、ポリプロピレン、ポリスチレン、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン樹脂、ポリビニルアルコール、アクリル樹脂、アリロニトリルスチレン樹脂、塩化ビニリデン樹脂、アクリルゴムとアクリロニトリルスチレン共重合体の部分グラフト共重合体、EPDMゴムとアクリロニトリルスチレン共重合体の部分グラフト共重合体、酢酸セルロース等の繊維系樹脂、ポリブテン-1、ポリ-4-メチルペンテン-1、フッ素樹脂、ポリカーボネート、ポリアミド樹脂、アセタール樹脂、ポリフェニレンオキシド、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリフェニレンサルファイド、ポリイミド樹脂、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、全芳香族ポリエステル、ポリアリレート等を挙げることができる。本発明においては、これらの樹脂の2種以上をブレンドしたり、さらにはゴム分をブレンドしたりすることもできる。

【0006】次に、本発明においては（b）成分として、繰り返し単位が1，4-ジェン単位構造を有する官能基含有液状ジェン系重合体及び／又はその水素化物を含浸した無機質粉体よりなる充填剤を用いる。この

（b）成分は、無機質粉体に、特定の繰り返し単位を有する官能基含有液状ジェン系重合体及び／又はその水素化物を含浸したものである。

【0007】ここで無機質粉体としては、亜鉛、アルミニウム、銅、ニッケル、ガラス球、ガラスフレーク、ガラス繊維、カーボンブラック（チャンネルブラック、ファーストブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック）、炭素繊維、グラファイト、アスベスト、カオリンクレイ、ロウ石クレイ、タルク、カスミ石、クリオライト、ケイ灰石、ケイソウ土、スレート粉、ホワイティング、長石粉、マイカ、セッコウ、石英粉、微粉珪酸、アタパルジャイト、セリサイト、火山灰、蛭石、シリカ、アルミナ、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化鉄、二酸化モリブデン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、珪酸カルシウム、ゼオライト、チタン酸カリウム、窒化ホウ素、ボロンナイトライト、二硫化モリブデン等を挙げることができる。これらの中でも特に炭酸カルシウム、シリカ、クレイなどを用いることが好ましい。

【0008】また、この無機質粉体に含浸する官能基含有液状ジェン系重合体及び／又はその水素化物とは、分子中に水酸基、アミノ基、カルボキシル基、エポキシ基、イソシアネート基、アクロイル基等の官能基を含有する液状ジェン系重合体及び／又はその水素化物を指す。ここで官能基含有液状ジェン系重合体やその水素化物は、2種以上を混合して用いることもできる。この官能基含有液状ジェン系重合体は、公知の手法により容易に製造することができるが、例えば次の方法によって、

水酸基含有ジエン系重合体を製造することができる。

【0009】すなわち、炭素数4～22のジエンモノマー（例えば、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン、1,3-ペンタジエン、シクロペンタジエン等）を、過酸化水素、水酸基を有するアゾ化合物（例えば、2,2'-アゾビス〔2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド〕等）、又は水酸基を有するパーオキサイド（例えば、シクロヘキサノンパーオキサイド等）を重合開始剤として、ラジカル重合することにより、水酸基含有液状ジエン系重合体を製造することができる。

【0010】ここで重合開始剤の使用量はジエンモノマー100gに対して、たとえば過酸化水素の場合は1.0～50g、2,2'-アゾビス〔2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド〕の場合は5.0～100g、シクロヘキサノンパーオキサイドの場合は5.0～100gが適当である。重合は無溶媒で行なうことも可能であるが、反応の制御の容易さ等のため、溶媒を用いることが好ましい。溶媒としては、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール等が通常用いられる。なお、反応温度は80～150℃、反応時間は0.5～15時間が適当である。

【0011】また、ナフタレンジリチウム等の触媒を用いて、ジエンモノマーをアニオン重合させてリビングポリマーを製造し、さらにモノエポキシ化合物等を反応させることによって、水酸基含有液状ジエン系重合体を得ることができる。なお、重合は無溶媒で行なうことも可能であるが、ラジカル重合の場合と同様の観点から、溶媒を用いることが好ましい。溶媒としては、ヘキサン、シクロヘキサン等の飽和炭化水素が用いられる。また、反応温度は50～100℃、反応時間は1～10時間が適当である。また、重合時には2種以上のジエンモノマーを混合して用いることもできるし、或いはジエンモノマーに対して、50モル%以下の割合で、炭素数2～22の付加重合性モノマー（例えば、ブテン、ペンテン、スチレン、 α -メチルスチレン、アクリロニトリル、アクリル酸およびそのエステル、メタクリル酸およびそのエステル、塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリルアミド等）を添加することもできる。

【0012】反応終了後に、溶液を減圧下で蒸留すれば、溶剤が除去され、水酸基含有液状ジエン系重合体を得られる。この水酸基含有液状ジエン系重合体の数平均分子量は、300～25000、好ましくは500～10000であり、水酸基含有量は0.1～10meq/g、好ましくは0.3～7meq/gである。なお、2種以上の水酸基含有液状ジエン系重合体を混合して使用することもできる。

【0013】次に、カルボキシル基含有液状ジエン系重合体は、上述のジエンモノマーを、カルボキシル基を有するパーオキサイドを重合開始剤として、ラジカル重合

することにより得られる。また、エポキシ基含有液状ジエン系重合体は、上述の水酸基含有液状ジエン系重合体とエピクロロヒドリンとを反応させたり、液状ジエン系重合体中の二重結合を過酢酸でエポキシ化したりすることにより得られる。

【0014】さらに、イソシアネート基含有液状ジエン系重合体は、上述の水酸基含有液状ジエン系重合体と過剰のポリイソシアネート化合物とを反応することにより得られる。また、アクロイル基含有液状ジエン系重合体は、上述の水酸基含有液状ジエン系重合体とアクリル酸とを反応させることにより得られる。

【0015】本発明においては、上記の如き官能基含有液状ジエン系重合体の水素化物を用いることもでき、上記の如き官能基含有液状ジエン系重合体の代わりに用いてもよいし、これと併用してもよい。この水素化に特に制限はないが、例えば均一系触媒または不均一系触媒を用いる公知の方法により行なうことができる。特に卓越した耐熱性、耐候性が要求される場合には、水酸基含有液状ジエン系重合体の骨格中の二重結合を水素化して使用することもできる。

【0016】本発明においては、上記の如き官能基含有液状ジエン系重合体、或いはその水素化物における繰返し単位のジエン単位が1,4-構造を有することが必要であり、特に組成物として十分な効果を発揮するためには、ジエン単位の60モル%以上、好ましくは70モル%以上が1,4-構造からなることが必要である。ここで繰返し単位のジエン単位が1,4-構造を有するものでないと、衝撃強度や耐湿性に劣ったものとなってしまふ。

【0017】本発明において(b)成分として用いる充填剤は、前記した如き無機質粉体に上記した官能基含有液状ジエン系重合体を混合し、含浸させること（混合含浸処理）により調製することができる。調製時の配合割合は、無機質粉体と官能基含有液状ジエン系重合体の種類により異なり、特定できないが、一般的には無機質粉体100重量部に対して、官能基含有液状ジエン系重合体10～200重量部である。官能基含有液状ジエン系重合体が10重量部未満では、官能基含有液状ジエン系重合体を含浸した効果が得られない。一方、官能基含有液状ジエン系重合体が200重量部より多いと、得られた配合物が液状となり、充填剤として用いられない。

【0018】無機質粉体への官能基含有液状ジエン系重合体の混合含浸方法は、官能基含有液状ジエン系重合体が、無機質粉体中に均一に含浸できる方法であれば、特に制限はない。具体的には、例えばホイール形混練機、ボール形混練機、ブレード形混練機、ロール形混練機、らいかい機、コロイドミル、オムニミキサー、スイングミックス、電磁ミキサー等を用いて行なえばよい。また、効率的な含浸を図るため、官能基含有液状ジエン系重合体を混練機中に徐々に添加したり、或いは官能基含

有液状ジエン系重合体に適当な溶剤を加えて無機質粉体に含浸処理した後、溶剤を留去したりすることも可能である。

【0019】上記の如き(b)成分は、前記(a)成分100重量部に対し、5～500重量部、好ましくは30～300重量部の割合で用いる。ここで(b)成分の配合割合が5重量部未満であると、耐衝撃性、耐熱衝撃性等の物性が悪く、一方、500重量部を超えると成形が困難となるため、いずれも好ましくない。

【0020】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、基本的には上記(a)成分と(b)成分とからなるものであるが、必要に応じて、可塑剤、安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、発泡剤、難燃剤、帯電防止剤、滑剤、着色剤、溶剤、防黴剤、防蟻剤、付香剤等を適宜配合することもできる。

【0021】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、上記の如き成分を所定量配合し、混練することにより製造することができる。配合混練方法は特に制約はなく、通常の熱可塑性樹脂に用いられる配合混練方法、例えばミキシングロール、プラストミル、ニーダー、バンバリーミキサー、連続混練機等を用いる配合混練方法の中から、配合、スケール等により随時選択すれば良い。得られた熱可塑性樹脂組成物を、射出成形、押出成形、ブロー成形、圧縮成形、トランスファ成形、インフレーション成形、Tダイ成形、ラミネート成形、真空成形、積層成形、回転成形、スラッシュ成形、カレンダー加工、注入等の手段により成形することにより、所望の成形体が得られる。なお、成形の条件は、熱可塑性樹脂組成物の種類に応じて選択されるものであるが、一般的には100～300℃の温度で、0.1～500分間の範囲である。

【0022】

【実施例】次に本発明を実施例により詳しく説明する。

【0023】製造例1(水酸基含有液状イソプレン重合体の調製)

1リットルのステンレス製耐圧反応容器に、イソプレン200g、濃度20%の過酸化水素水40g及びイソプロパノール100gを仕込み、温度120℃、反応時間2時間の条件で反応を行なった。反応中において、圧力は最大8kg/cm²Gに達した。反応が終了した後、分液ロートに反応混合物を入れ、600gの水を添加して震盪し、3時間静置した後、油層を分取した。この油層から、溶媒、モノマー、低沸点成分を、2mmHg、100℃、2時間の条件で留去し、分子鎖末端に水酸基を有する液状ポリイソプレン(収率66重量%)を得た。このものの数平均分子量は、2240であり、水酸基含有量は0.96meq/g、粘度は64ポイズ/30℃、臭素価220g/100gであった。このときの1分子あたりの平均水酸基数は2.15である。また、

¹H-NMRによる構造解析結果は、トランス-1, 4

構造が57%、シス-1, 4構造が33%、1, 2構造が6%、3, 4構造が4%であった。

【0024】製造例2(充填剤の調製)

軽質炭酸カルシウム(商品名:タマパールTP-121, 奥多摩工業(株)製)100gを、1リットルのビーカーに採取した。このビーカー内に水酸基含有液状ブタジエン重合体(商品名:Poly bd R-15HT, 出光アトケム(株)製、トランス-1, 4構造が60%、シス-1, 4構造が19%、1, 2構造が21%)25gを400ミリリットル(ml)のトルエンに溶解したものを添加し、室温で24時間放置した。次いで、ビーカーの内容物を2リットルのナス型フラスコに移し、ロータリーエバポレーターを用い、50℃、20mmHgで1.5時間、更に70℃、1mmHgで1.5時間、エバポレートして、充填剤を得た。

【0025】製造例3(充填剤の調製)

製造例2において、水酸基含有液状ブタジエン重合体の代わりに、製造例1で得られた水酸基含有液状イソプレン重合体25gを用いたこと以外は、製造例2と同様にして行ない、充填剤を得た。

【0026】製造例4(充填剤の調製)

製造例2において、軽質炭酸カルシウムの代わりに、シリカ(商品名:サイロイド72、富士デヴィソン(株)製)100gを用い、かつ、水酸基含有液状ブタジエン重合体(商品名:Poly bd R-15HT, 出光アトケム(株)製、トランス-1, 4構造が60%、シス-1, 4構造が19%、1, 2構造が21%)を85g用いたこと以外は、製造例2と同様にして行ない、充填剤を得た。

【0027】製造例5(充填剤の調製)

製造例4において、水酸基含有液状ブタジエン重合体の代わりに、アクロイル基含有液状ブタジエン重合体(商品名:Poly bd R-45-ACR-LC、出光アトケム(株)製)、トランス-1, 4構造が60%、シス-1, 4構造が20%、1, 2構造が20%)を用いたこと以外は、製造例4と同様にして行ない、充填剤を得た。

【0028】製造例6(充填剤の調製)

製造例5において、シリカの代わりに、クレー(商品名:SPMAクレー、竹原化学工業(株)製)100gを用い、かつ、アクロイル基含有液状ブタジエン重合体(商品名:Poly bd R-45-ACR-LC、出光アトケム(株)製)、トランス-1, 4構造が60%、シス-1, 4構造が20%、1, 2構造が20%)を30g用いたこと以外は、製造例5と同様にして行ない、充填剤を得た。

【0029】製造例7(充填剤の調製)

製造例2において、水酸基含有液状ブタジエン重合体として、他の水酸基含有液状ブタジエン重合体(商品名:NISSO-PB G-1000、日本曹達(株)製、1, 4構造が6%、1, 2構造が94%)25gを用いたこと以外は、製造例2と同様にして行ない、充填剤を得た。

【0030】実施例1～18および比較例1～12

第1表に示す組成の配合物を、バンバリーミキサーを用いて混練した後、射出成形して試験片を得た。混練条件、射出成形条件を第1表に示す。得られた試験片を用い、アイゾット衝撃強度および耐湿性（重量変化率）を*

*評価した。結果を第1表に示す。

【0031】

【表1】

第1表（その1）

		熱可塑性樹脂	充填剤		混練条件		射出成形条件		衝撃強度 *4	重量 変化率*5
		重量部	製造 例No	重量部	温度 ℃	時間 分	ノズル 温度 ℃	射出圧 kg/cm ²		
実施例	1	100*1	2	55	190	4	210	700	7.0	0.1
	2	100*1	2	69	190	4	210	700	7.4	0.1
	3	100*1	3	55	190	4	210	700	7.8	0.1
	4	100*1	4	55	190	4	210	700	6.4	0.1
	5	100*1	5	55	190	4	210	700	7.6	0.1
	6	100*1	6	55	190	4	210	700	7.4	0.1
比較例	1	100*1	*6	55	190	4	210	700	4.6	0.4
	2	100*1	*7	55	190	4	210	700	3.9	0.3
	3	100*1	*8	55	190	4	210	700	4.5	0.4
	4	100*1	7	55	190	4	210	700	5.3	0.2

【0032】

【表2】

第1表 (その2)

		熱可塑性樹脂 重量部	充填剤		混練条件		射出成形条件		衝撃強度 *4 kgcm/cm	重量 変化率*5 %
			製造 例No	重量 部	温度 °C	時間 分	ノズル 温度 °C	射出圧 kg/cm ²		
実 施 例	7	100*2	2	55	190	4	200	550	14.0	0.1
	8	100*2	2	69	190	4	200	550	13.2	0.1
	9	100*2	3	55	190	4	200	550	14.4	0.1
	10	100*2	4	55	190	4	200	550	13.0	0.1
	11	100*2	5	55	190	4	200	550	13.5	0.1
	12	100*2	6	55	190	4	200	550	13.5	0.1
比 較 例	5	100*2	*6	55	190	4	200	550	10.7	0.4
	6	100*2	*7	55	190	4	200	550	10.2	0.3
	7	100*2	*8	55	190	4	200	550	10.9	0.5
	8	100*2	7	55	190	4	200	550	11.4	0.2

【0033】

【表3】

第1表 (その3)

		熱可塑性樹脂 重量部	充填剤		混練条件		射出成形条件		衝撃強度 ^{*4} kgcm/cm	重量変化率 ^{*5} %
			製造例No	重量部	温度 ℃	時間 分	ノズル温度 ℃	射出圧 kg/cm ²		
実施例	13	100 ^{*3}	2	55	190	4	200	700	3.1	0.1
	14	100 ^{*3}	2	69	190	4	200	700	3.0	0.1
	15	100 ^{*3}	3	55	190	4	200	700	3.2	0.1
	16	100 ^{*3}	4	55	190	4	200	700	2.8	0.1
	17	100 ^{*3}	5	55	190	4	200	700	3.1	0.1
	18	100 ^{*3}	6	55	190	4	200	700	3.1	0.1
比較例	9	100 ^{*3}	^{*6}	55	190	4	200	700	1.6	0.5
	10	100 ^{*3}	^{*7}	55	190	4	200	700	1.4	0.3
	11	100 ^{*3}	^{*8}	55	190	4	200	700	1.5	0.5
	12	100 ^{*3}	7	55	190	4	200	700	1.9	0.3

【0034】 (第1表の脚注)

*1: ポリプロピレン (商品名: 住友ノーブレンW-10 30
1、メルトインデックス (MI) = 9、住友化学 (株)
製)

*2: 高密度ポリエチレン (商品名: ハイゼックス2200
J、MI = 5、三井石油化学工業 (株) 製)

*3: ポリスチレン (商品名: 出光スチロールNF20、
MI = 9、出光石油化学 (株) 製)

*4: アイゾット衝撃強度 (ASTM D-256 に準
拠、ノッチ付)

*5: 耐湿性の評価 (80℃、湿度95%の状態に72
時間保持後の重量変化率を示す)

*6: 軽質炭酸カルシウム (商品名: タマパールTP-
121、奥多摩工業 (株) 製)

*7: シリカ (商品名: サイロイド72、富士デヴィソン
(株) 製)

*8: クレー (商品名: SPMAクレー、竹原化学工業
(株) 製)

【0035】

【発明の効果】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、充填剤
として特定の官能基含有液状ジエン系重合体を含浸した
無機質粉体を含有しているため、耐衝撃性、耐熱衝撃
性、耐湿性等に極めて優れるとともに、耐熱性、熱伝導
性、電気特性等の物性に優れたものとなっている。従っ
て、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、各種フィルム、シ
ート、工業部品等の素材などとして、広く用いることが
できる。